








Use of disazomethine compounds for the dyeing of thermoplastic polyesters in the mass

Patent number: EP0012241
Publication date: 1980-06-25
Inventor: PAPENFUHS THEODOR DR; TEIGE WOLFGANG
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: (IPC1-7): C08J3/20; C08J3/22; D01F1/06; C08K5/29; C09B55/00; D06P1/13; D06P1/44
- european: C08K5/00S; C09B55/00D; D01F1/06
Application number: EP19790104564 19791119
Priority number(s): DE19782850900 19781124

Also published as:

 JP55073736 (A)
 DE2850900 (A1)
 EP0012241 (B1)

Cited documents:

 DE2611697
 DE2446543
 DE2500168
 DE2134456

Report a data error here

Abstract of EP0012241

1. Use of disazomethine compounds of the general formula (1) see diagramm : EP0012241,P11,F4 in which A and B have the same meaning or are different from each other and each is an isocyclic or heterocyclic aromatic residue, for coloring of thermoplastic polyesters in the mass.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 79104564.4

22) Anmeldetag: 19.11.79

51) Int. Cl.³: **C 08 J 3/20, C 08 J 3/22,**
D 01 F 1/06, C 08 K 5/29,
C 09 B 55/00, D 06 P 1/13,
D 06 P 1/44

30) Priorität: 24.11.78 DE 2850900

43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

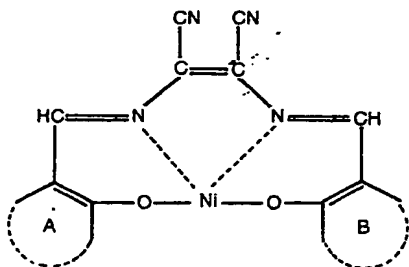
84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL

71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale**
Patentabteilung Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

72) Erfinder: **Papenfuss, Theodor, Dr.,**
Heinrich-Bleicher-Strasse 40, D-6000 Frankfurt am
Main 50 (DE)
Erfinder: **Teige, Wolfgang, Unter den Nussbäumen 25,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

54) Verwendung von Disazomethinverbindungen zum Färben von thermoplastischen Polymerisaten und Polykondensaten in der Masse, Verfahren zum Färben, gefärbte Polymerisate und Polykondensate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57) Zum Massgefärben von, insbesondere wasserunlöslichen, thermoplastischen Polymerisaten und Polykondensaten, insbesondere von Polyestern, sowie zum Spinnfärben von wasserunlöslichen solchen Materialien werden Nickelkomplex-Disazomethinverbindungen der allgemeinen Formel (1)



(1)

verwendet, in welcher

A und B gleich oder verschieden sind und jedes einen, gegebenenfalls substituierten, isocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet.

Man erhält so farbstarke brillante rote, violette bis braune Färbungen hoher Licht-, Reib- und Thermofixier-Echtheit.

EP 0 012 241 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite
Dr. ST

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 256

Verwendung von wasserunlöslichen Disazomethinverbindungen
zum Färben von thermoplastischen Polymerisaten und Poly-
kondensaten in der Masse, die so gefärbten Polymerisate
und Polykondensate und Verfahren zum Spinnfärben

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet des Massefärbens
mittels Pigmenten.

- Massefärbungen mit Pigmenten sind beispielsweise in
- 5 Review of Progress in Coloration, Vol. 5 (1974), Seiten
86 - 94, beschrieben. Daraus ist bekannt, geformte
Gebilde, wie z. B. Fasern aus synthetischen Polymeren,
während der Synthese durch Zugabe entsprechend zuberei-
teter Pigmente einzufärben. So werden seit Jahren
- 10 beispielsweise Fasern und Fäden aus Polyestern nach dem
sogenannten Kondensationsverfahren spinngefärbt, bei dem
man eine Pigment/Äthylenglykol-Dispersion vor oder nach
der Umesterung des Ausgangsmaterials Dimethylterephthalat
durch Äthylenglykol zum Diglykoltterephthalat unter Abde-
15 stillieren des Methanols dem Umesterungsgemisch zugibt
oder diese Dispersion vor oder während der Polykonden-
sationsreaktion der Ausgangsprodukte für das Polyester-
material der Reaktionsmasse zugibt und anschließend das
so gefärbte Polymere in der Schmelze verspinnt. Dieses
- 20 Verfahren hat jedoch Nachteile durch die erforderliche
Dispergierung des verwendeten Pigments zu ausreichend
kleinen Teilchen von etwa 2 μ m sowie wegen der durch das
gefärbte Material verursachten Verunreinigungen in der
Kondensationsanlage, die eine vorherige Reinigung bei
- 25 der nachfolgenden Verwendung eines anderen Pigmentes
erforderlich machen, so daß dieses Verfahren sehr
aufwendig und teuer ist. Es wird deshalb nur zum Spinn-
färben von Standardfarben, wie z. B. Schwarz, Grau,
Marineblau und Braun, eingesetzt.

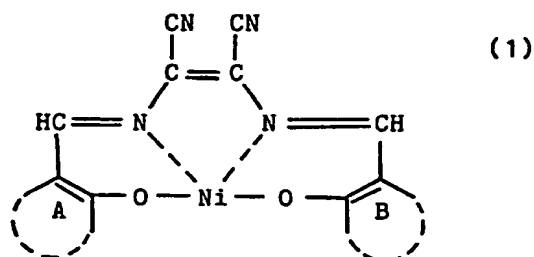
Ferner verwendet man in der Praxis Pigmentkonzentrate (Präparationen) für die Spinnfärbung von synthetischen Polymeren, wie Polyestern und Polyamiden, die Polyäthylenwachse, Polyester und Polyamide als Trägermaterial
5 enthalten.

Der Vorteil der letzterwähnten Arbeitsweise liegt darin, daß während des Verspinnens des Polymerisats ein rascher Wechsel der farbgebenden Komponente ohne eine
10 zwischenzeitliche Reinigung der gesamten Anlage möglich ist, da nur der Spinnenteil selbst mit dem Pigment in Berührung kommt. Nachteilig ist in den bekannten Verfahren jedoch, daß die Pigmentverteilung in den hierfür verwendeten Präparaten, die kurz vor der Spinnrüse in
15 die zu verspinnende Polymermasse eingeführt werden, meist ungenügend ist, so daß die Filter- und Spinn Düsen sehr bald verstopfen; weiterhin kann eine verminderte Faserfestigkeit des gefärbten Polymers auftreten. Es ist deshalb erforderlich, um die beim Spinnfärben von
20 thermoplastischen Polymeren durch Pigmentagglomerate verursachten Schwierigkeiten zu vermeiden, mit Farbkörpern zu arbeiten, die im Spinnpolymer im geschmolzenen und erstarrten Zustand eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Derartige Farbkörper finden sich z. B. in der
25 Reihe der Küpenfarbstoffe und der Dispersionsfarbstoffe, beispielsweise aus der Anthrachinonreihe. Ihre Eignung muß anhand von Spinnversuchen ermittelt werden, wobei sie insbesondere auf ausreichende Thermostabilität (beispielsweise bei Polyestern Prüfung auf Beständigkeit
30 bei 285°C während 20 Minuten), auf ihre Löslichkeit im Polymeren (größer als 2 Gew.-%), auf ihre coloristischen Eigenschaften, und die mit ihnen spinngefärbten Materialien selbst auf deren textilen Echtheitseigenschaften (beispielsweise auf Thermofixierbarkeit bei 210°C
35 während 60 Sekunden) ausgeprüft werden.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

5

10



diese Nachteile nicht aufweisen und sich ausgezeichnet
als farbgebende Komponenten ohne vorherige Dispergierung
zum Färben von wasserunlöslichen thermoplastischen
Polymerisaten und Polykondensaten, vorzugsweise von
Polyestern, in der Masse eignen.

In der allgemeinen Formel (1) sind die Formelreste A und
B gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und jedes
bedeutet einen isocyclischen oder heterocyclischen aro-
matischen Rest, beispielsweise einen Rest aus der Benzol-,
Naphthalin-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Chinolin-,
Isochinolin-, Carbazol- oder Cumarin-Reihe, vorzugsweise
den Rest des Benzols, Naphthalins, Pyridins, Pyrimidins,
Pyrazols, Chinolins, Isochinolins, Carbazols oder Cuma-
rins, die substituiert sein können durch Substituenten,
vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, aus der Gruppe
Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Alkyl von 1 bis 4
C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Alkoxy von 1 bis 4
C-Atomen, wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy und Butoxy,
Acylamino einer Alkancarbonsäure von 2 bis 6 C-Atomen,
insbesondere von 2 bis 4 C-Atomen, wie Acetylamino oder
Propionylamino, oder von einer carbocyclischen aromati-
schen Carbonsäure, wie Benzoylamino und durch niederes
Alkoxy, niederes Alkyl, Chlor, Brom und/oder Nitro
substituiertes Benzoylamino, Cyan, Carboxy, Carbalkoxy
mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 1 bis 5 C-Atomen, im

- Alkylrest, Carbamoyl, am N-Atom durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen und/oder Phenyl oder durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy und Äthoxy substituiertes Phenyl mono- oder
- 5 disubstituiertes Carbamoyl, Hydroxy, Nitro, Phenyl und durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methoxy, Äthoxy, Methyl, Äthyl, Chlor, Brom, Nitro, Carboxy und Acetylamino substituiertes Phenyl.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung der oben definierten Verbindungen der Formel (1) zum Färben von wasserunlöslichen thermoplastischen Polymerisaten oder Polykondensaten, insbesondere von Polyestern, in der Masse, des weiteren ein Verfahren zum Färben von
- 15 wasserunlöslichen, thermoplastischen Polymerisaten oder Polykondensaten in der Masse, bei dem man, bspw. analog bekannten und in der Technik üblichen Verfahrensweisen, ein Farbmittel dem Polymerisat bzw. Polykondensat zugibt oder aufbringt und es darin in der Schmelze löst oder ein
- 20 Farbmittel vor oder während der Polymerisations- oder Polykondensationsreaktion zur Herstellung des wasserunlöslichen thermoplastischen Polymeren oder Polykondensats der Reaktionsmasse zusetzt und darin löst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Farbmittel eine Verbindung der
- 25 obigen Formel (1) verwendet und in dem Polymeren oder Polykondensat löst.
- Unter Massefärbung wird auch die Spinnfärbung verstanden.
- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der Verbindungen der Formel (1) in der Spinnfärbung, insbesondere von Polyesterfasermaterialien, bzw. bezüglich des Verfahrens zum Massefärben ein Verfahren zum Spinnfärben, vorzugsweise von Polyesterfasermaterialien, bei welchem eine Verbindung der Formel (1) als
- 35 Farbmittel verwendet wird.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung in der Masse gefärbte wasserunlösliche thermoplastische Polymerisate und Polykondensate, die als Farbmittel eine Verbindung der Formel (1) gelöst enthalten.

5

Die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel (1) stellt sich besonders bevorzugt für diejenigen Verbindungen, in welchen A und B gleich oder verschieden sind, vorzugsweise gleich, und jedes einen
10 Benzolkern oder einen Naphthalinkern bedeutet und jedes durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Hydroxy, Brom, Chlor, Carboxy, Acetyl-
amino, Propionylamino, Benzoylamino, Carbomethoxy, Carb-
Äthoxy, Carbamoyl, N-Phenyl-carbamoyl und N-(Methyl-
15 phenyl)-carbamoyl substituiert sein kann, oder ein Hydroxychinolinrest ist oder ein 1-Phenyl-3-methyl- oder 1-Phenyl-3-carboxy-pyrazol-Rest ist, die im Phenylrest
durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Nitro, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor, Brom und
20 Acetylamino substituiert sein können.

Weiterhin bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, in welchen A und B gleich oder verschieden sind, jedes einen Benzol- oder Naphthalinkern bedeutet und durch eine
25 Methyl-, Methoxy-, Carboxy-, Acetylamino- oder Carbäthoxygruppe oder ein Chlor- oder Bromatom substituiert sein kann.

Die Verbindungen der Formel (1) können nach der in der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 26 11 697 beschriebenen

Verfahrensweise hergestellt werden.

- Wasserunlösliche, thermoplastische Polymerisate oder Polykondensate, die in erfindungsgemäßer Weise gefärbt werden können, sind beispielsweise Polystyrol, Poly-
5 methacrylat, Polyamid, weichmacherfreies Polyvinylchlorid und insbesondere lineare Polyester. Solche Polymerisate und Polykondensate sind zahlreich aus der Literatur bekannt.
- 10 Polyesterpolymere, die in erfindungsgemäßer Weise in der Masse gefärbt werden können, sind beispielsweise lineare Polymere aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie bspw. von Terephthalsäure, mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen, wie Äthylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, somit bspw. Polybutylenterephthalat, Poly-(1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat), insbesondere aber Polyäthylenglykolterephthalat, ebenso aber auch das Poly-ε-caprolacton.
- 20 Die Massefärbung wird in bekannter Weise durchgeführt. So kann man bei der vorliegenden Erfindung zur Herstellung heller Farbtöne davon ausgehen, daß man das ungefärbte Polymere oder Polykondensat in Form eines Granulats oder in Form von Chips zuerst mit einer Verbindung der Formel (1) vermischt (sogenanntes "Panierverfahren") und diese Mischung dann erhitzt und aufschmilzt und die Verbindung der Formel (1) in dem Polymeren bzw. Polykondensat löst. Dieses allgemein bekannte Panierverfahren läßt sich aber, wie üblich,
30 nur zur Herstellung hellgefärbter Massen einsetzen, da die geringe Oberfläche des verwendeten Granulats bzw. der Chips keine höheren Konzentrationen an Farbmittel zuläßt, anderenfalls es zur Entmischung und zum Stauen bei der Handhabung des panierten Granulats kommt.
- 35 Nicht nur helle, sondern auch sehr tiefe Färbungen des Polymers bzw. Polykondensats in der Masse lassen

sich erreichen, wenn man das Farbmittel, d.h. die Verbindung der Formel (1), in Form eines gries- oder granulatformigen Konzentrats (Präparats) dem zu färbenden Polymeren bzw. Polykondensat, beispielsweise dem Granulat oder der Schmelze des Polymeren bzw. Polykondensats, zugibt. Diese Farbmittelkonzentrate, sog. Master-Batches, bestehen aus der Verbindung der Formel (1) und einem geeigneten Trägermaterial; der Gehalt der Verbindung der Formel (1) in diesem Trägermaterial kann bis zu über 50 Gew.-% betragen. Geeignete, als synthetische Umhüllungspolymere für die Verbindung der Formel (1) dienende thermoplastische Trägermaterialien sind in bekannter Weise niedermolekulares Polyäthylen, Polypropylen, pulverförmiges Polyamid oder Polyalkylenglykole, je nach dem, welches Polymerisat oder Polykondensat eingefärbt werden soll. Polyäthylene oder Polyäthylenwachse sind beispielsweise, wie bekannt, mit Polyestern nur unzureichend verträglich, und man verwendet dementsprechend für die Einfärbung thermoplastischer Polyester in der Masse als Umhüllungspolymer für die Verbindung der Formel (1) aliphatische Polyester mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 60 bis 120°C, so beispielsweise aliphatische Polyester vom Typ der Poly-ε-caprolactone mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 50 000, des weiteren lineare aliphatische Ester von linearen aliphatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen und einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Glykol mit 2 bis 6 C-Atomen, so beispielsweise Poly-(äthylenglykol-adipat) und Poly-(äthylenglykol-sebacat), Poly-(äthylenglykol-decandicarboxylat) und Poly-(cyclohexandiol-adipat) mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 15 000. Solche Umhüllungspolymere bzw. deren Herstellung sind in der Literatur beschrieben. Die Herstellung solcher Farbstoffkonzentrate aus einem Trägermaterial (Umhüllungspolymer) mit der Verbindung der Formel (1) kann in analoger Weise, wie aus der Literatur

bekannt, beispielsweise mit Hilfe eines Kneters erfolgen, in welchem man die Verbindung der Formel (1) bei einer Temperatur, die dem aufgeschmolzenen Trägermaterial eine ausreichend hohe Viskosität verleiht, mit dem

5 Trägermaterial umhüllt bzw. bei Anwendung geringer Konzentrationen an der Verbindung der Formel (1) diese darin löst. Diese Master-Batches stauben nicht und lassen sich leicht zur Einfärbung von Polymeren bzw. Polykondensaten, vorzugsweise von Polyestern, in den

10 gewünschten Farbtönen einsetzen.

Des weiteren ist es erfindungsgemäß möglich, thermoplastische Polymere bzw. Polykondensate schon während deren Herstellung durch Polymerisation bzw. Polykonden-

15 sation in der Masse mittels einer Verbindung der Formel (1) zu färben. Hierbei gibt man die Verbindung der Formel (1) entweder selbst oder in Form eines oben erwähnten Master-Batch der Polymerisations- bzw. Polykondensationsmasse vor oder während des Polymerisations- bzw.

20 Polykondensationsvorganges zu, vorzugsweise bei der Herstellung von Polyester in Form einer Dispersion in dem Ausgangsglykol, beispielsweise Äthylenglykol. Die Verbindung der Formel (1) löst sich während des Polymerisations- bzw. Polykondensationsprozesses in dem sich bil-

25 denden Polymeren bzw. Polykondensat. Diese Verfahrensweise wird analog bekannten Polymerisations- bzw. Polykondensationsreaktionen durchgeführt, bei welchem ein Farbmittel der Reaktionsmasse zugesetzt wird.

30 Die nach einem der obigen Verfahrensweisen in der Masse gefärbten Polymeren bzw. Polykondensate lassen sich anschließend nach üblichen Verfahren verformen und weiterverarbeiten, so beispielsweise im Spritzguß, in Spinnverfahren oder in der Folienherstellung.

35 Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der Verbindung der Formel (1) in Form des Farbstoffkonzentrats (Master-

Batch), das als solches oder in geschmolzener Form der Schmelze des zu färbenden Polymers bzw. Polykondensats zugegeben wird. Mit ihm läßt sich die Verbindung der Formel (1) leicht dosieren, und es lassen sich hier-
5 durch in einfacher und genauer Weise bestimmte Farbnuancen und -tiefen einstellen.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen der Formel (1) können die zu färbenden Polymere bzw. Polykondensate auch Mattierungsmittel, wie beispielsweise Titan-
10 dioxid, enthalten oder solche diesen zugesetzt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Färbung der Polykondensate und Polymeren werden die Verbindungen der Formel (1) naturgemäß in solchen Mengen eingesetzt, die für die gewünschte Farbtiefe erforderlich sind. Im allgemeinen erfolgt in
15 der Praxis die Massefärbung gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-% an der Verbindung der Formel (1), bezogen auf das Gewicht des gefärbten thermoplastischen Materials.
20

Da die Verbindungen der Formel (1) sich in den Polymeren und Polykondensaten, insbesondere in Polyestern, sowohl in deren geschmolzenem als auch in deren festem Zustand
25 molekulardispers lösen und somit nicht als feste Partikel in der gefärbten Masse enthalten sind, zeigen insbesondere die mit der Verbindung der Formel (1) massegefärbten Fäden eine praktisch unverändert hohe Faserfestigkeit und gute Verstreckbarkeit; insbesondere bei dem Spinnprozeß
30 selbst können keine Verstopfungen der Düsen oder Filter und kein Abrieb in den Spinn Düsen selbst auftreten. Die Verbindungen der Formel (1) müssen dementsprechend auch vor ihrer Verwendung nicht gesondert dispergiert werden, so daß keine Verarbeitungsschwierigkeiten mit den Verbindungen der Formel (1) auftreten.
35

Eine besondere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung

- 10 -

ist demnach die Verwendung der Verbindungen der Formel (1) zur Massefärbung in der Spinnfärbung bzw. ein Verfahren zum Spinnfärben von Polymeren bzw. Polykondensaten, vorzugsweise von Polyestern, bei welchem man als Farbmittel eine Verbindung der Formel (1) verwendet, so bspw. ein Polyesterpolymerisat in der Schmelze mit einer Verbindung der Formel (1) färbt und anschließend in üblicher Weise verspinnt. Analog bekannten Verfahrensweisen wird hierbei beispielsweise beim Verspinnen auf Extrusions-Spinnanlagen die Verbindung der Formel (1), beispielsweise über eine Seitenschnecke, vorzugsweise in Form des oben erwähnten Konzentrats in geschmolzenem Zustand, unmittelbar in die Schmelze des Spinnpolymers bzw. -kondensats eindosiert, wobei eine homogene Vermischung unter Lösung der Verbindung der Formel (1) erfolgt (ebenso kann man beim Verspinnen auf Rostspinnanlagen verfahren). Besonders vorteilhaft läßt sich die Färbung der Masse in der Spinnfärbung unter Verwendung des erwähnten Konzentrats (Master-Batches) der Verbindung der Formel (1) durchführen, bei welchem man das Konzentrat in geschmolzenem Zustand der geschmolzenen Masse des Polymeren bzw. Polykondensats direkt vor der Spinndüse zugibt. Für die Massefärbung mit den Verbindungen der Formel (1) kann deshalb besonders vorteilhaft in den Spinnverfahren nach dem Injektionsverfahren gearbeitet werden. Durch diese Verfahrensweise lassen sich Verunreinigungen der Spinnanlage durch das Farbmittel vermeiden, und es können nach dieser Verfahrensweise ohne Mühe andere Einfärbungen des zu verspinnenden Polymeren bzw. Polykondensats, sei es in Farbton oder Farbtiefe, durch Wechsel der Verbindungen der Formel (1) selbst als Farbmittel bzw. durch Abänderung von deren Dosierungshöhe vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel (1) (bzw. das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben in der Masse) führt zu farbstarken brillanten roten, violetten bis braunen Färbungen, die eine sehr gute Licht- und Reibechtheit

- 11 -

- sowie eine vorzügliche Thermofixierbarkeit besitzen. Insbesondere zeigen die Verbindungen der Formel (1) in überraschender Weise eine sehr hohe Löslichkeit in den wasserunlöslichen thermoplastischen Polymerisaten und
- 5 Polykondensaten von bis zu über 3 Gew.-%, die selbst die bisher in der Technik erwünschten Konzentrationshöchstgrenzen für die praktische Verwendung übertreffen. Insbesondere ist die überraschend hervorragende Thermostabilität der bei der erfindungsgemäßen Verwendung in der
- 10 Masse gelöst befindlichen Verbindungen der Formel (1) hervorzuheben, die selbst eine Verarbeitung der gefärbten Masse bei Temperaturen von etwa 300°C ermöglichen; somit eignen sich die Verbindungen der Formel (1) ausgezeichnet für die Technik der Schmelzspinnfärbung. Darüber
- 15 hinaus zeigen die Verbindungen der Formel (1) bei der erfindungsgemäßen Verwendung auch den Vorteil, daß sie die Viskosität der Spinnschmelzen auch bei farbtiefen Einfärbungen nicht beeinflussen und die Polymerisate bzw. Polykondensate und die daraus geformten Gebilde, so auch
- 20 die Fäden und Fasern, in ihren Eigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit und Dehnfähigkeit, nicht vermindern. So ergibt die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel (1) in der Massefärbung auch gefärbte Materialien, die in überraschender Weise, insbesondere
- 25 in Form dünn-schichtiger Gebilde, wie Fasern, Fäden, Folien, höchsten Anforderungen an Farbstärke, Licht- und Wetterechtheit und sogar an der ansonsten kritischen Thermofixierbarkeit genügen; insbesondere ist für die gefärbten Polymer- und Polykondensatmassen
- 30 die hohe Thermofixierbarkeit trotz der guten Polymerlöslichkeit der Verbindungen der Formel (1) überraschend.

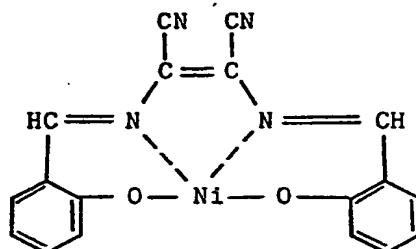
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in

35 Prozent sind Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt.

Beispiel 1:

10 Teile der Verbindung der Formel

5



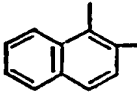
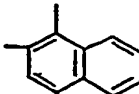
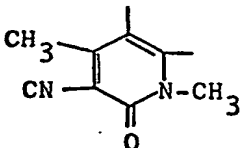
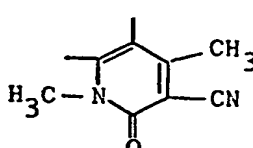
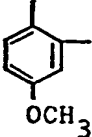
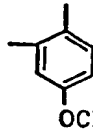
- 10 werden mit 90 Teilen Äthylenglykol mittels eines Schnellrührers 30 Minuten lang angeteigt. 5 Teile dieser Paste werden mit 95 Teilen Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalat vermischt und 6 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 270 und 280°C im Hochvakuum erhitzt, wobei die
- 15 Kondensation zum Polyester erfolgt. Die so erhaltene gefärbte Schmelze wird abgekühlt und in üblicher Weise granuliert.

- Die gefärbte Polyestermasse kann zu geformten Gebilden
- 20 verschiedenster Art nach den üblichen Verfahren, wie beispielsweise im Spritzguß oder im Schmelzspinnverfahren, weiterverarbeitet werden. Man erhält insbesondere bei der Verarbeitung zu Fäden brillante, tiefe, rotstichig braune Färbungen, die eine sehr gute Thermofixier- und
- 25 überragende Lichtechtheit aufweisen.

Beispiele 2 bis 4:

- Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet
- 30 jedoch anstelle der dort angegebenen Disazomethinverbindung eine in der nachstehenden Tabelle genannte Disazomethinverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1):

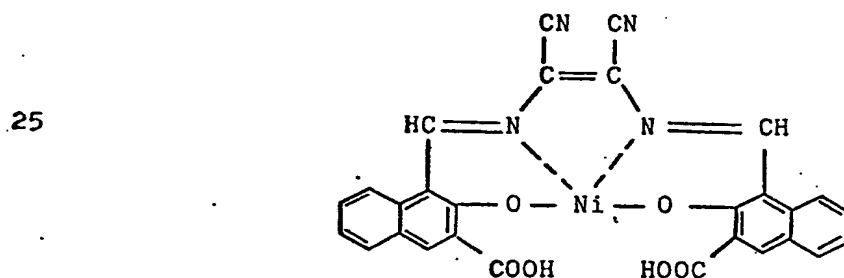
- 13 -

Bsp.	A	B
2		
3		
4		

so erhält man ebenfalls braune, farbstarke Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 5:

1 Teil einer Verbindung entsprechend der Formel



wird mit 99 Teilen eines Granulates aus Poly-1,4-dimethylolcyclohexan-terephthalat gemischt und auf eine Temperatur von 270 bis 290°C aufgeschmolzen, wobei sich eine homogene Lösung der Disazomethinverbindung in der Schmelze bildet. Diese gefärbte Schmelze wird analog bekannten und üblichen Verfahrensweisen der Schmelzspinn-technik zu Polyesterfäden versponnen, die eine brillante, rotviolette Nuance zeigen und sich durch eine sehr gute Thermofixier und Lichtechtheit auszeichnen.

Beispiele 6 bis 8:

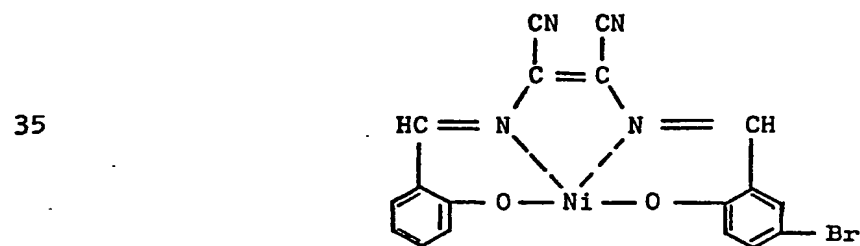
Verfährt man wie in Beispiel 5 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Disazomethinver-
 5 bindung eine in der nachfolgenden Tabelle angegebene Disazomethinverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1):

Bsp.	A	B
10 6		
15 7		
20 8		

so erhält man Fäden in einem lebhaften braunen Farbton
 mit sehr guten anwendungstechnischen und Echtheitseigen-
 25 schaften.

Beispiel 9:

2,5 Teile einer Präparation von 40 Teilen der Verbindung
 30 der Formel



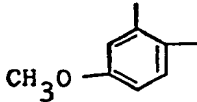
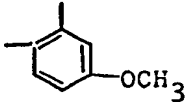
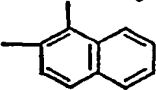

- 15 -

und 60 Teilen eines Trägermaterials als Umhüllungspolymer, das beispielsweise ein Poly- ϵ -caprolacton, Poly-(Äthylenglykol-adipat), Poly-(Äthylenglykol-sebacat), Poly-(Äthylenglykol-decandicarboxylat), Poly-(cyclohexandiol-adipat) oder iso-Phthal- oder Terephthalsäurecopolyester mit Äthylenglykol und Neopentglykol ist, werden mit 97,5 Teilen Poly-Äthylenglykolterephthalat gemischt und nach einem für Polyestermaterialien üblichen Schmelzspinnverfahren zu Filamentgarn versponnen. Das so erhaltene Fadenmaterial zeichnet sich durch einen brillanten, rot-violetten Farbton mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften aus.

Das oben verwendete Präparat kann beispielsweise folgendermaßen hergestellt werden: Das Farbmittel und das Trägermaterial werden miteinander vermischt, sodann zusammen aufgeschmolzen, extrudiert, über einen Doppelschneckenextruder ausgetragen und anschließend granuliert.

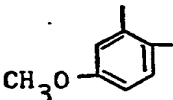
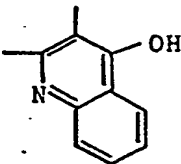
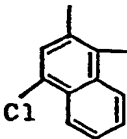
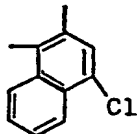
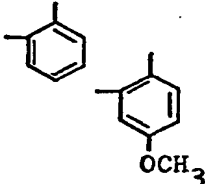
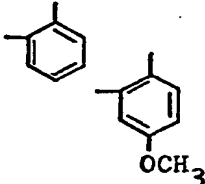
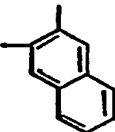
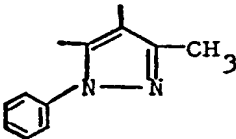
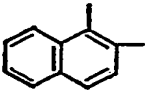

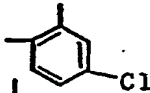
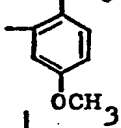
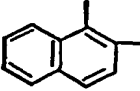
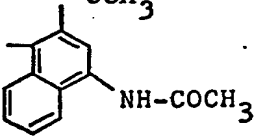
20 Beispiele 10 bis 28:

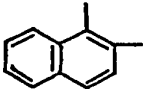
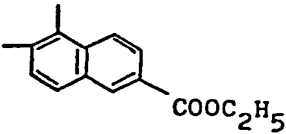
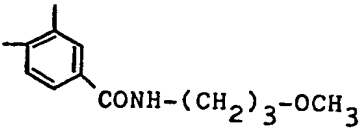
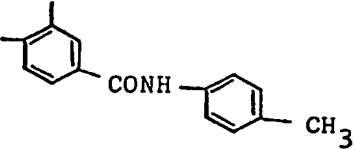
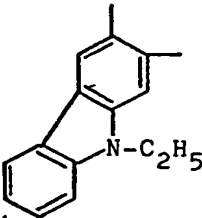
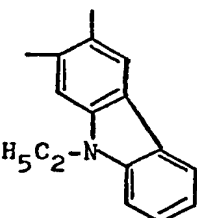
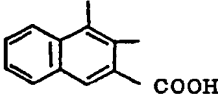
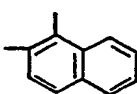
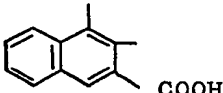

Verfährt man wie in einem der obengenannten Beispiele 1, 5 oder 9 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Disazomethinverbindung eine in der nachfolgenden Tabelle angegebene Disazomethinverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1), so erhält man eine gefärbte Polymermasse bzw. gefärbte Fäden in den in der Tabelle angegebenen Farbtönen mit ebenso guten anwendungstechnischen Eigenschaften und Echtheiten:

Bsp.	A	B	Farbton
10			bordo
35 11	dito		violett
12	dito		violett

0012241

- 16 -

Bsp.	A	B	Farbton
5 13			blau- violett
10 14			tiefbraun
15 15	dito		rotbraun
15 16	dito		braunviolett
20 17	dito		braun
25 18	dito		blauviolett
25 19			rotviolett
30 20	dito		violett
30 21	dito		rotviolett
35 22			rotviolett

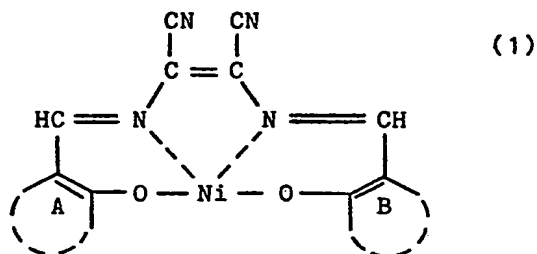
Bsp.	A	B	Farbton
5			
23		 <chem>CCOC(=O)c1ccc2cc(C)ccc2c1</chem>	dunkelrot
10			
24	dito	 <chem>COCCNC(=O)c1ccc2cc(C)ccc2c1</chem>	dunkelrot
15			
25	dito	 <chem>CC1=CC=C(NC(=O)c2ccc3cc(C)ccc3c2)C=C1</chem>	rotbraun
20			
25	 <chem>CCN(C1=CC=C2C(=C1)C(=C3C=CC=C3N2C)C=C4C=CC=C4C)C5=CC=CC=C5</chem>	 <chem>CCN(C1=CC=C2C(=C1)C(=C3C=CC=C3N2C)C=C4C=CC=C4C)C5=CC=CC=C5</chem>	dunkelblau
30			
27	 <chem>OC(=O)c1ccc2cc(C)ccc2c1</chem>		blaust. rot
35			
28	 <chem>OC(=O)c1ccc2cc(C)ccc2c1</chem>		blaust. rot

Patentansprüche:

1. Verwendung von Disazomethinverbindungen der allgemeinen Formel (1)

5

10



in welcher A und B gleich oder verschieden sind und jedes einen isocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, zum Färben von thermoplastischen Polymerisaten und Polykondensaten, insbesondere Polyestern, in der Masse.

2. Verfahren zum Färben von wasserunlöslichen thermoplastischen Polymerisaten und Polykondensaten, insbesondere Polyester, in der Masse, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel (1) in dem Polymerisat bzw. Polykondensat löst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem man die Massenfärbung als Spinnfärbung von Polyesterfasern durchführt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyesterpolymerisat in der Schmelze mit einer Verbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (1) färbt und anschließend in üblicher Weise verspinnt.

4. In der Masse gefärbte wasserunlösliche, thermoplastische Polymerisate und Polykondensate, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Farbmittel eine Disazomethinverbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (1) enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 4 genannten thermoplastischen Polymerisate und Polykondensate, dadurch gekennzeichnet, daß man eine in Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel (1) auf ein thermoplastisches Polymerisat oder Polykondensat aufbringt und diese miteinander verschmelzt oder daß man in die Schmelze eines Polymerisats oder Polykondensats eine in Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel (1) einbringt und darin löst.
6. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 4 genannten Polymerisate und Polykondensate, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der in Anspruch 1 genannten definierten Formel (1) in das Reaktionsgemisch zur Herstellung der ungefärbten Polymerisate oder Polykondensate einsetzt.
7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Disazomethinverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) ist, in welcher A und B gleich oder verschieden sind und jedes einen Benzolkern oder einen Naphthalinkern bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Hydroxy, Brom, Chlor, Carboxy, Acetylamino, Propionylamino, Benzoylamino, Carbomethoxy, Carbäthoxy, Carbamoyl, N-Phenyl-carbamoyl und N-(Methylphenyl)-carbamoyl substituiert sein können, oder ein Hydroxychinolinrest ist oder ein 1-Phenyl-3-methyl- oder 1-Phenyl-3-carboxy-pyrazol-Rest ist, die im Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Nitro, Methyl, Äthyl, Methoxy, Chlor, Brom und Acetylamino substituiert sein können.
8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Disazomethinverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) ist, in welcher A und B gleich oder verschieden sind und jedes einen Benzolkern oder einen

Naphthalinkern bedeutet, die durch Methoxy, Methyl, Chlor, Brom, Acetylamino, Carboxy oder Carboäthoxy substituiert sein können.

- 5 9. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Disazomethinverbindung die Verbindung des
Beispiels 1 ist.
- 10 10. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Disazomethinverbindung die Verbindung des
Beispiels 5 ist.
- 15 11. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Disazomethinverbindung die Verbindung des
Beispiels 19 ist.
- 20 12. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Disazomethinverbindung die Verbindung des
Beispiels 27 ist.
- 25 13. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Disazomethinverbindung die Verbindung des
Beispiels 28 ist.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 3, 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Disazomethinverbindung
eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) ist, in
welcher A und B gleich oder verschieden sind und jedes
einen Benzolkern oder einen Naphthalinkern bedeutet,
35 die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe
Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Hydroxy, Brom, Chlor,
Carboxy, Acetylamino, Propionylamino, Benzoylamino,
Carbomethoxy, Carbäthoxy, Carbamoyl, N-Phenyl-carb-
amoyl und N-(Methylphenyl)-carbamoyl substituiert sein
35 können, oder ein Hydroxychinolinrest ist oder ein
1-Phenyl-3-methyl- oder 1-Phenyl-3-carboxy-pyrazol-

0012241

- 21 -

HOE 78/F 256

Rest ist, die im Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Nitro, Methyl, Äthyl, Methoxy, Chlor, Brom und Acetylamino substituiert sein können.

0012241



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

FP 79104564.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X, D	DE - A1 - 2 611 697 (ROTHKOPF) + Ansprüche; Seite 8, Zeilen 1 bis 13 + --	1	C 08 J 3/20 C 08 J 3/22 D 01 F 1/06 C 08 K 5/29
	DE - A1 - 2 446 543 (HOECHST) - Ansprüche; Seite 11, Zeilen 4-6; Seite 12, Zeilen 12 bis 20 + --	1	C 09 B 55/00 D 06 P 1/13 D 06 P 1/44
	DE - B2 - 2 500 168 (DU PONT) + Anspruch 1; Spalte 25, Zeilen 25 bis 37 + --	1	
	DE - A - 2 134 456 (ICI) + Seiten 1 bis 4 + ----	1	C 08 J D 01 F C 08 K C 09 B 55/00 D 06 P
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) 3
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1980	Prüfer WEIGERSTORFER

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.